

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113346

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl. C09D201/00
B05D 3/02
B05D 5/00
B05D 7/14
B32B 15/08
B32B 15/18
C09D 1/00
C09D 5/02
C09D 5/08
C09D 7/12
C23F 11/00

(21)Application number : 2001-307114

(71)Applicant : NIPPAN KENKYUJO CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.2001

(72)Inventor : ICHIKAWA YOSHIO

(54) RUSTPROOF COATING MATERIAL, GALVANIZED STEEL SHEET HAVING RUSTPROOF FILM, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a galvanized steel sheet having excellent rustproof properties, and further to provide a rustproof coating material usable therefor.

SOLUTION: This rustproof coating material contains (A) 8-45 wt.% colloidal inorganic compound and/or fine particles of an inorganic compound expressed in terms of solid as an inorganic filler, and (B) 8-24 wt.% (B-1) quaternary ammonium silicate and (B-2) synthetic resin emulsion and/or synthetic rubber emulsion [with the proviso that (B-1)/(B-2)(weight ratio of solids)=(33-67)/(67-33)] as raw materials for forming a coating film. The galvanized steel sheet has a rustproof film comprising the rustproof coating material formed on the galvanized steel sheet.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) As an inorganic filler, a colloid inorganic compound and/or inorganic compound particles are contained eight to 45% of the weight by solid content conversion, and they are the 4th (B-1) class ammonium silicate, a synthetic resin emulsion (B-2), and/or a synthetic rubber emulsion as a raw material for (B) coat formation. An anticorrosion paint containing [(B-1)/(B-2) (solid content weight ratio) = 33 - 67/67 - 33] eight to 24% of the weight by solid content conversion. [however,]

[Claim 2] A galvanization steel plate which has the rustproof film in which a rustproof film which consists of the anticorrosion paint according to claim 1 was formed on a galvanization steel plate.

[Claim 3] A manufacturing method of a galvanization steel plate which has a rustproof film characterized by what the anticorrosion paint according to claim 1 is 15---150--g/m²--applied by solid content conversion on a galvanization steel plate, and you dry for 10 to 100 minutes, and is made to harden under 5 to 300--second stoving, or ordinary temperature at 100--450 **.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of an anticorrosion paint, the galvanization steel plate which used this anticorrosion paint, and this galvanization steel plate. Excel in the adhesion and flexibility which, more particularly, applied the anticorrosion paint of this invention to the galvanization steel plate directly without performing phosphoric acid chromate treatment etc. and in which the rustproof film was made to form, become hydrophilic nature and breathability, and zincky sacrifice anti-corrosiveness is employed efficiently. There is powerful rustproof force in which neither a cut section nor a scratch also rusts, and it is related with the galvanization steel plate which has an anticorrosion paint which can form the rustproof film excellent also in weatherability and resistance to contamination, and this rustproof film, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, among galvanization steel plates is the method of carrying out primer paint and carrying out makeup paint or the method of carrying out makeup paint after primary rust prevention (prevention from zinc carbonate-ized) paint or primer paint after chromate salt and phosphate treating as a method of carrying out rustproof processing. However, since adhesion is bad, the routing counter of all increases in a galvanization steel plate, and there is a problem that chromate salt and an phosphate are environmental in it. When a pinhole, a crack, etc. carry out or cut these films, and there is a problem of **** occurring and it is used for the outdoors, raindrops dirt, static electricity contamination, oily dirt adhesion contamination, etc. have many problems.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention being able to form a rustproof film, being able to lower cost, and preventing zincky white rust-ization without using a processing agent, an adhesion primer, etc. in which a problem is in a galvanization steel plate, by the film of hydrophilic nature and breathability. By employing zincky sacrifice anti-corrosiveness in the maximum efficiently, without producing potential difference there, when a crack is made, or when it cuts. It becomes a powerful rustproof film which is not made to generate ****, and is in providing the anticorrosion paint which can form the rustproof film which is further excellent in

weatherability and antifouling property, the galvanization steel plate using this anticorrosion paint, and its manufacturing method.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a (A) inorganic filler, this invention contains a colloid inorganic compound and/or inorganic compound particles eight to 45% of the weight by solid content conversion, and as a raw material for (B) coat formation, (B-1) The 4th class ammonium silicate, a synthetic resin emulsion (B-2), and/or a synthetic rubber emulsion It is related with an anticorrosion paint containing [(B-1)/(B-2) (solid content weight ratio) = 33 - 67/67 - 33] eight to 24% of the weight by solid content conversion. [however,] This invention relates to a galvanization steel plate which has the rustproof film in which a rustproof film which consists of the above-mentioned anticorrosion paint was formed on a galvanization steel plate. This invention 15—150-g/m²—applies the above-mentioned anticorrosion paint by solid content conversion on a galvanization steel plate, and at 100-450 °C 5 to 300-second stoving. Or it is related with a manufacturing method of a galvanization steel plate which has a rustproof film characterized by what you dry for 10 to 100 minutes, and is made to harden under ordinary temperature.

[0005]

[Embodiment of the Invention] The galvanization steel plate which has a rustproof film of this invention has the feature at the point currently formed from the rustproof film of hydrophilic nature and breathability which protects a galvanization steel plate and the galvanization steel plate surface. Here, the above-mentioned rustproof film applies the above-mentioned anticorrosion paint on a galvanization steel plate, and is hardened and formed stoving or by carrying out ordinary temperature desiccation.

[0006] With a galvanization steel plate galvanization steel plate, melting alloy plating steel plates, such as a molten zinc plating steel plate or a melting alloy, for example, aluminum and zinc, zinc, aluminum magnesium, etc., containing zinc, an electro-galvanizing steel plate, etc. are mentioned.

[0007] Since the anticorrosion paint of anticorrosion paint this invention protects the above-mentioned galvanization steel plate surface, it has hydrophilic nature and breathability and it becomes moistness. When covered with the passive state film of the zinc hydroxide which could strengthen zincy sacrifice anti-corrosiveness, reacted to the hydroxyl ion, and was generated. Without holding rustproof force and potential difference arising between the exposed surface of a steel plate, and a non-exposed surface, it is required in order to obtain a rustproof film with the flexibility which achieved the duty of the protective film and was excellent in endurance. This anticorrosion paint uses above-mentioned (A) - (B) ingredient as the main ingredients, applies it on a galvanization steel plate, and forms a rustproof film by making it harden by ordinary temperature desiccation or low-temperature stoving.

[0008] (A) The inorganic filler; (A) inorganic filler is required in order to make the thick film of hydrophilic nature, and it gives adhesion, conductivity, thermal radiation nature, abrasion resistance, antibacterial properties, etc. further to the coloring to a coat and grant of various functionality to a coat, for example, a coat.

[0009] (A) As an inorganic filler, a colloid inorganic compound and/or inorganic compound particles are mentioned. Here, the particle with a mean particle diameter of 0.005-0.1 micrometer is distributing in carrier fluid, and the inorganic compound of various kinds of publicly known colloid can be used for a colloid inorganic compound. Although carrier fluid is mainly water, alcohols, or water and an alcohol mixed solvent may be sufficient, and the solids concentration of an inorganic compound has about 10 to 60% of the weight of a common thing. As an example of a colloid inorganic compound, colloidal silica, colloid alumina, colloid titanium oxide, colloid zirconium silicate, colloid iron oxide, colloid aluminium hydroxide, colloid cerium oxide, etc. are mentioned.

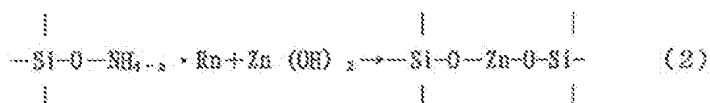
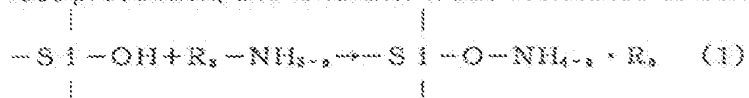
[0010] On the other hand, a thing with a mean particle diameter of about 0.01-3 micrometers is suitable for inorganic compound particles, and particle state or a fibrous thing is preferred at nonaqueous solubility, and they can mention at least one sort chosen from the group of the nature paints of an inorganic body, functional paints, an inorganic pigment, and a metal powder.

Thickness which needs mean particle diameter at less than 0.01 micrometer cannot be made, or cannot reveal the functionality of an inorganic filler, or if a manufacturing cost is applied too much, it is sufficient, it carries out and it exceeds 3 micrometers on the other hand, a coat will become a split face, or adhesion power declines. As an example of inorganic compound particles, calcium carbonate, magnesium carbonate, Zinc carbonate, silica, alumina, a titania, a zinc oxide, chrome oxide, the tin oxide, Iron oxide, nickel oxide, iron and manganese artificial oxides, aluminum cobalt artificial oxides, Particles or fibrous things, such as magnesium oxide, aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminum silicate, a calcium silicate, a magnesium silicate, zirconium silicate, silicon nitride, silicon carbide, potassium titanate, silicate glass, and quartz, are mentioned.

[0011](A) The amount of the inorganic filler used is solid content conversion in the anticorrosion paint of this invention, and is 18 to 36 % of the weight preferably eight to 45% of the weight. In less than 8 % of the weight, if moistness and coloring are lacking and it, on the other hand, exceeds 45 % of the weight, become a thick film too much, it is sufficient, and flexibility does not fall, or the viscosity of a paint goes up too much, and it is sufficient, it carries out, and is not desirable.

[0012](B) The raw material for coat formation : as a raw material for (B) coat formation, make indispensable the 4th (B-1) class ammonium silicate, and use it for this combining a synthetic resin emulsion (B-2) and/or a synthetic rubber emulsion.

[0013](B) The 4th (B-1) class ammonium silicate among the raw materials for coat formation, It is used as a main binding material of an anticorrosion paint, and is expressed with general formula $(R_3N)_2O \cdot nSiO_2$ (however, R is a with a carbon numbers of one or more alkyl group, and n is one or more integers.). The 4th class ammonium silicate of this has alkalinity, reacts to zinc like following formula (1) ~ (2), and is strongly stuck to a galvanization steel plate. And hydrophilic nature and breathability are given to the coat (rustproof film) formed, and it is made powerful rust prevention, and is further made resistance to contamination.



[0014](B-1) As an example of the 4th class ammonium silicate, Silicate with liquefied dimethyldiethanol ammonium silicate, monomethyl tripropanol ammonium silicate, dimethyldipropanol ammonium silicate, monoethyl tripropanol ammonium silicate, etc. is mentioned. These 4th class ammonium silicate adds the 4th class ammonium hydroxide to the active silica solution which obtained it by contacting the water glass of which ** dilution was done to hydrogen type cation exchange resin. It is easily obtained by the method of condensing to predetermined concentration, or the method to which the ** 4th class ammonium hydroxide and silica hydrosol are made to react. Although the 4th class ammonium hydroxide is usually obtained here by the method of adding alkylene oxide to ammonia or amines, or the method of carrying out deionization of the 4th class amine salt with anion exchange resin. Into output, that in which a little amines of the 3rd class, the 2nd class, or the 1st class were contained can also be used, and the 4th class ammonium silicate obtained using it can also be used for the anticorrosion paint of this invention. In the 4th class ammonium silicate, it is required to contain SiO_2 in 10 to 45% of the weight of the range, and it is 20 to 30 % of the weight preferably. If the amount used increases too much, less than 10 % of the weight is sufficient, water increases in number, desiccation becomes slow and it, on the other hand, exceeds 45 % of the weight, adhesion power becomes weak, or a crack enters, and it is not desirable.

[0015]As an example of the above-mentioned 4th class ammonium silicate, it is amine silicate by

Nissan Chemical Industries, Ltd. CAS 25 [SiO_2 content =25-26 % of the weight and specific gravity (20 **) =1.19, viscosity (cps) =3.0, pH=11.0] The CAS 40 [SiO_2 content =40-41 % of the weight and specific gravity (20 **) =1.32, viscosity (cps) =10.0, pH=11.2] NS-20 by Date plate research institute (SiO_2 concentration = about 20 % of the weight), etc. is mentioned. The 4th class ammonium silicates of these are one-sort independent, or can use two or more sorts together.

[0016]On the other hand, the synthetic resin emulsion (B-2) and/or synthetic rubber emulsion in the (B) ingredient, Pliability is given to a coat, and the water permeability of a coat is adjusted as a binding material which makes adhesion power strengthen, it is considered as the film formation agent which prevents zincky white rust-ization moderately, and what does not lose the hydrophilic nature of a coat is used. Specifically as this (B) ingredient, emulsions, such as an acrylic resin, vinyl acetate resin, silicone resin, an acrylonitrile butadiene rubber, polybutadiene, and a styrene butadiene rubber, can be mentioned. An ingredient (B-2) may be not only an emulsion but solution. These (B) ingredients are well mixed to water and/or a hydrophilic organic solvent, and if it dries, it will be used in order to form an insoluble transparent or translucent film in water and to paste up the (A) inorganic filler on it in the above-mentioned anticorrosion paint. [0017](B) inside of ingredient, and (B-1)/(B-2) (solid content weight ratio) -- 33-67/-- they are 35-65 / 65 to 35 % of the weight preferably 67 to 33% of the weight. (B) The amount of the 4th (B-1) class ammonium silicate used among an ingredient in less than 33 % of the weight. The hydrophilic nature of the rustproof film obtained, breathability, adhesion, and anti-corrosiveness are inferior, on the other hand, when it exceeds 67 % of the weight, an ingredient (B-2) decreases too much, and the pliability of the rustproof film obtained, white rust tightness, etc. are inferior.

[0018]The raw material for above-mentioned (B) coat formation is 12 to 20 % of the weight preferably eight to 24% of the weight in solid content conversion in the anticorrosion paint of this invention. In less than 8 % of the weight, if adhesive strength is weak, and is inferior to hydrophilic nature, breathability, anti-corrosiveness, and white rust tightness and, on the other hand, exceeds 24 % of the weight, covering power is too large to the (A) ingredient, and breathability is spoiled, anti-corrosiveness is inferior, or pliability is spoiled, and it is not desirable.

[0019](C) Water and/or a hydrophilic organic solvent: in addition in the anticorrosion paint of this invention, (C) water and/or a hydrophilic organic solvent usually contain in addition to the above (A) -- the (B) ingredient. The water used for an anticorrosion paint is the viscosity control of a paint, regulation of working life, and an ingredient further used for distribution of an inorganic filler. As this water, tap water, distilled water, and ion exchange water can be used. The water etc. which are contained in the synthetic resin of the above-mentioned silicate, colloidal silica, a colloid alumina emulsion type, or a water soluble type are included by water.

[0020]On the other hand, the hydrophilic organic solvents used for an anticorrosion paint are water and a dissolving organic solvent, and are used as the regulator of the solids concentration of an anticorrosion paint, and viscosity and also a drying-rate regulator, or an antifreeze solution agent.

[0021]The above-mentioned hydrophilic organic solvents are alcohols and glycols. As alcohols, fatty alcohol of the carbon numbers 1-8, for example, methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol, methylcarbitol, etc. are mentioned. As glycols, ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, etc. meet all together, for example.

[0022]As for this hydrophilic organic solvent, one sort of partially aromatic solvents [independent or that i-propanol, methylcarbitol, and ethylene glycol are / in / can use it as two or more sorts of partially aromatic solvents, and / this invention / independent or those two sorts or more of] are used preferably.

[0023]The blending ratio of the (C) ingredient in the above-mentioned anticorrosion paint is the value which deducted the total rate of the ingredient of others which will be used [a using rate and if needed] for above-mentioned (A) -- (B) ingredient from now on, when weight of the whole anticorrosion paint is made into 100 % of the weight. (C) If the blending ratio of an ingredient is

too low, the viscosity of a paint will rise too much, and preservation stability will fall, or the dispersion force of (A) – (B) ingredient will worsen, and on the other hand, if too large, Although preservation stability improves, other ingredients decrease relatively and what the adhesion power of the rustproof film obtained becomes weak, or is made into thin film past ***** may be unable to be made.

[0024]The additive agent of various surface-active agents, a dispersing agent, a hardening regulator, an antimicrobial agent, organic dye and pigments, and others can be included if needed besides the anticorrosion paint of this invention, and above-mentioned (A) – (C) ingredient.

[0025]When (A) – (B) ingredient is mixed and the (C) ingredients are insufficient, the above-mentioned anticorrosion paint blends the (C) ingredient if needed further, carries out total-solids concentration to 30 to 60% of the weight still more preferably 20 to 75% of the weight preferably, and is prepared. Under the present circumstances, the above-mentioned anticorrosion paint can be used as dispersion liquid with uniform sufficient stability by making a high speed stirrer, a roll mill, a ball mill, and other dispersion machines distribute, and filtering.

[0026]Paint means, such as brush coating, a spray, dipping, a roll coat, and printing, can be used for spreading of the anticorrosion paint to the galvanization steel plate which has a rustproof film, and its manufacturing method above-mentioned galvanization steel plate. Without being cautious of a pinhole like before when painting, since it is breathability, the rustproof film obtained from the anticorrosion paint of this invention can also usually be applied twice or more, although it can finish by coating once. Here, in order to apply the above-mentioned anticorrosion paint to the surface of a galvanization steel plate, per 1-m² is applied at once and 15–120 g of 30–g [100] anticorrosion paints are preferably applied by solid content conversion. Although this can also be performed in several steps, 15–150 g of total coverage is usually 30–100g preferably per 1-m² and in solid content conversion. This coat is dry membrane thickness and is usually 15–45 micrometers preferably 15–60 micrometers.

[0027]After applying the above-mentioned anticorrosion paint, by carrying out stoving of this for 5 to 300 seconds under 100–450 ** atmosphere, or drying for 10 to 100 minutes and making it harden under ordinary temperature, it can be made to be able to harden easily and a rustproof film can be obtained.

[0028]Thus, the rustproof film obtained is constituted considering the (A) inorganic filler and the (B) binding material as a subject. For this reason, a galvanization steel plate is protected, to a galvanization steel plate, adhesion is good, and has flexibility, hydrophilic nature, and breathability, the zinc on a galvanization steel plate is ionized moderately, the duty of a protective film which does not make a local cell form in a substrate is achieved, and the film excellent in endurance is obtained. Since finishing nature is also good, this rustproof film can also be used as a primer of other organic system makeup films or an inorganic system makeup film.

[0029]. In this invention, use the (a) 4th class ammonium silicate and (c) water (however, the water in the 4th class ammonium silicate solution is included) as the main ingredients on the above-mentioned rustproof film. Or the top coat which uses the (a) 4th class ammonium silicate, (b) colloid cerium oxide, and (c) water (however, the water in the 4th class ammonium silicate solution and colloid cerium oxide is included) as the main ingredients and whose solids concentration is 5 to 30 % of the weight can also be applied. In this case, the application means and the curing method are the same as that of the above-mentioned anticorrosion paint. The coverage of the top coat in this case is solid content conversion, and is a 10 – 100 g/m² grade. By besides applying a coating paint, it becomes hydrophilic nature further, rustproof force and hardness rise, and it can be made the good coat of resistance to contamination and makeup nature.

[0030]

[Example]Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to the following examples, unless a claim is exceeded. Among an example, a part and especially % are weight references, unless it refuses.

[0031]Three kinds of constituents (anticorrosion paint) of A–C shown in the preparation table 1 of example 1 anticorrosion-paint A–C were produced. (A) – (B) ingredient and after putting in the

additive agent of the (C) ingredient and/or others if needed further and stirring lightly, subsequently this constituent was stirred for 30 minutes to the stirring tank at high speed (15,000 rpm), and was filtered and produced by 50-100 meshes to it.

[0032] The sign in Table 1 expresses the following.

(a)-1; colloidal silica A part for [Nissan Chemical Industries, Ltd. make, pH=9.6, and $\text{SiO}_2 = 30\%$ of the weight, carrier fluid = water]

(a)-2; iron and manganese artificial oxides (mean particle diameter = 0.5 micrometer)

(a)-3; calcium carbonate (mean particle diameter = 0.8 micrometer)

(a)-4; potassium titanate whisker (pitch diameter = 0.2-0.5 micrometer)

(b1)-1; the 4th class ammonium silicate [Made in Date plate research institute, NS-25 (solution and SiO_2 concentration = about 25%)]

(b2)-1; acrylic resin emulsion [The Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, about 48 % of the weight of solids concentration]

(b2)-2; silicon resin emulsion [The Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, about 45 % of the weight of solids concentration]

(b2)-3; acrylonitrile-butadiene-rubber emulsion [The Nippon Zeon Co., Ltd. make, about 45 % of the weight of solids concentration]

(c)-1; ion-exchange-water (c)-2; propylene glycol (d)-1; leveling agent [Made in Kusumoto Chemicals, a silicon system leveling agent]

(d)-2; dispersing agent [Made in Kusumoto Chemicals, a surface-active agent]

[0033]

[Table 1]

	A	B	C
配合割合 (質量部)			
(a) - 1	86		58
(a) - 2		20	4
(a) - 3			10
(a) - 4		4	3
(b1) - 1	56	20	40
(b2) - 1	8	10	
(b2) - 2	10		
(b2) - 3		10	14
(c) - 1	11.6	23.4	9.5
(c) - 2		5	
(d) - 1	0.5	0.3	
(d) - 2		0.3	0.5
合 計	100	100	100
(b1) / (b2)	61/49	86/66	61/39

[0034] In order to do example 2 system performance testing, the 0.5-mm-thick galvanization steel plate and the 0.35-mm-thick aluminum zinc alloy plating steel plate were prepared, the above-mentioned anticorrosion paints A-C were applied by the roll coat method, respectively, dry curing treatment was performed, and test piece No.1 - 6 were obtained.

[0035]

[Table 2]

基材名	試験片名	防錆塗料名	膜厚 (μm)	乾燥・硬化方法
亜鉛メッキ	1	A	18	250℃×20秒
鋼板 (0.5mm)	2	B	26	300℃×30秒
	3	C	19	150℃×30秒
751:9A・亜	4	A	14	常温×60分
鉛メッキ鋼	5	B	21	200℃×30秒
鋼(0.35mm)	6	C	20	300℃×30秒

[0036] Various kinds of physical-properties examinations shown below were done using the test

piece prepared in the physical-properties test above-mentioned table 2. A result is shown in Table 3.

Adhesion; it was based on JIS K-5400-8.5.1 cross cut test.

Hardness; it was based on the JIS K-5400-8.4.2 pencil scratch test.

Shock resistance; it was based on JIS K-5400-8.3.1 (25.4 mm, 300g x 30 cm).

Flexibility; it was based on the flexibility examination of JIS K5400 (accessory plate thickness).

The cellophane tape friction test was done after bending.

Warm water-proof nature; after saving a test piece for 14 days in 60 °C warm water, the appearance of film was observed.

Wettability-proof; it was based on JIS K2246 humidity cabinet test (for 14 days).

Boiling water resistance; after being immersed in boiling water for 6 hours, the appearance of film was observed.

Acid resistance; the spot test was done 1% of the weight for hydrochloric acid aqueous solution dropping 6 hours.

Alkali resistance; the spot test was done for bottom 6 hours of a 1-% of the weight caustic-alkali-of-sodium aqueous drop.

Accelerated weathering resistance; it was based on JIS K5400 accelerated weathering test (3,000 hours).

Hydrophilic nature; the angle of contact (degree) with water was measured.

Resistance to contamination; it was exposed to the outdoors, the contamination liquid which put carbon black into spindle oil 1% of the weight day by day [7] was sprinkled, and it continued for three months.

Stain resistance **: the cross cut was put in (to iron) and the neutral salt spray test was done for 960 hours.

Stain resistance **: the cross cut was put in (to iron) and it was exposed to the seashore wall for six months. The above evaluation followed the following standard.

O; with [exfoliation of a coat sees, and is not stopped and / appearance] no change.

x; exfoliation, a crack or an erosion, dirt, and discoloration are observed in a part or all of a coat.

[0037]

[Table 3]

項目・名称	1	2	3	4	5	6
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
硬度	2H	3H	3H	2H	3H	4H
耐衝撃性	3mm○	3mm○	3mm○	3mm○	3mm○	2mm○
耐屈曲性	○	○	○	○	○	○
耐塩水性	○	○	○	○	○	○
耐塩酸性	○	○	○	○	○	○
耐沸騰水性	○	○	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○	○
耐砂粒性	○	○	○	○	○	○
促進腐蝕性	○	○	○	○	○	○
親水性 (度)	19	22	11	13	16	12
耐汚染性	○	○	○	○	○	○
耐錆性①	発錆無	発錆無	発錆無	発錆無	発錆無	発錆無
耐錆性②	発錆無	発錆無	発錆無	発錆無	発錆無	発錆無

[0038]

[Effect of the Invention]The galvanization steel plate which has a rustproof film of this invention consists of a corrosion-resistant zinc layer which covers the iron surface, and the flexibility, the hydrophilic nature, the breathability, the weatherability and the contamination-resistant rustproof film which protect it. Therefore, the galvanization steel plate which has a rustproof film of this invention does the following effects so.

** The rustproof makeup film excellent in adhesion is made only by applying the anticorrosion paint of this invention once, without performing a chemical treatment and no priming.

** Since a rustproof film becomes moistness with hydrophilic nature and breathability, even if can utilize zincky sacrifice anti-corrosiveness, and a pinhole is made or a cut section and a crack are made, Without potential difference arising, when zinc is covered with the passive state film of the zinc hydroxide which reacts to a hydroxyl ion and is generated, rust prevention can be maintained.

** Since dew condensation does not arise in hydrophilic nature and generating of static electricity does not have a rustproof film, either, excel in natural pollution-proof nature and freeze-thawing-proof nature is also good.

** a rustproof film has good flexibility --- 180 degrees (2R) --- bending --- being also alike --- it can follow in footsteps enough and there is also hardness.

** Unlike the conventional atmospheric isolation tunic processing, processing is easy and can reduce cost substantially.

** employing the features, like weatherability is good and excellent in resistance to contamination efficiently --- inner and an exterior wall material, roofing, and other building materials --- it can be used for wide range uses, such as home electronics, communication equipment, a car, a train, a marine vessel and other industrial goods, and household articles.

** When it is easy to deal with the anticorrosion paint which forms a rustproof film by aquosity and it dries at 5 to 300 seconds, or ordinary temperature at 100-450 ** after spreading for 10 to 100 minutes, harden and excel in workability.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-113346

(P2003-113346A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	P I	フィート* (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/02		B 0 5 D 3/02	Z 4 F 1 0 0
5/00		5/00	Z 4 J 0 3 8
7/14		7/14	A 4 K 0 6 2
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特開2001-307114(P2001-307114)

(22) 出願日 平成13年10月3日 (2001.10.3)

(71) 出願人 591042034

株式会社日板研究所

神奈川県横浜市神奈川区神奈川2-17-3

(72) 発明者 市川 好男

神奈川県横浜市神奈川区神奈川2-17-5

株式会社日板研究所内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防錆塗料、防錆膜を有する亜鉛メッキ鋼板、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 防錆性に優れた亜鉛メッキ鋼板とこれに用いる防錆塗料を提供すること。

【解決手段】 (A) 無機充填材として、コロイド状無機化合物および／または無機化合物微粒子を固形分換算で8～45重量％含有し、かつ (B) 塗膜形成用原料として、(B-1) 第4級アンモニウムケイ酸塩と (B-2) 合成樹脂エマルジョンおよび／または合成ゴムエマルジョン〔ただし、(B-1) / (B-2) (固形分重量比) = 3.3～6.7 / 6.7～3.3〕を8～24重量％含有する防錆塗料、亜鉛メッキ鋼板上にこの防錆塗料からなる防錆膜が形成された防錆膜を有する亜鉛メッキ鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 無機充填材として、コロイド状無機化合物および／または無機化合物微粒子を固形分換算で8～45重量％含有し、かつ (B) 塗膜形成用原料として、(B-1) 第4級アンモニウムケイ酸塩と (B-2) 合成樹脂エマルジョンおよび／または合成ゴムエマルジョン〔ただし、(B-1) / (B-2) (固形分重量比) = 33～67 / 67～33〕を固形分換算で8～24重量％含有することを特徴とする防錆塗料。

【請求項2】 亜鉛メッキ鋼板上に、請求項1記載の防錆塗料からなる防錆膜が形成された防錆膜を有する亜鉛メッキ鋼板。

【請求項3】 亜鉛メッキ鋼板上に、請求項1記載の防錆塗料を固形分換算で15～150g/m²塗布し、100～450℃で5～300秒加熱乾燥、または、常温下で10～100分乾燥して硬化させる、ことを特徴とする防錆膜を有する亜鉛メッキ鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、防錆塗料、この防錆塗料を用いた亜鉛メッキ鋼板、および該亜鉛メッキ鋼板の製造方法に関する。さらに詳細には、亜鉛メッキ鋼板にリン酸クロメート処理などを行わずに、本発明の防錆塗料を直接塗布して防錆膜を形成させた、密着性および屈曲性に優れ、親水性、通気性になり、亜鉛の犠牲防食性を生かして、切断部や傷部も錆びない強力な防錆力があり、耐候性、耐汚染性にも優れた防錆膜を形成することが可能な防錆塗料、この防錆膜を有する亜鉛メッキ鋼板とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、亜鉛メッキ鋼板に防錆加工する方法として、クロム酸塩、リン酸塩処理後、プライマー塗装をして化粧塗装する方法、あるいは、一次防錆（炭酸亜鉛化防止）塗料やプライマー塗装後、化粧塗装する方法などがある。しかしながら、いずれも、亜鉛メッキ鋼板には、密着性が悪いため、工程数が多くなり、また、クロム酸塩やリン酸塩は、環境上の問題がある。さらに、これらの膜は、ピンホールや割れなどができたり、切断したりすると、錆びが発生するなどの問題があり、また、屋外に使用した場合は、雨だれ汚れや静電気汚染、油性の汚れ付着汚染など、数多くの問題点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、亜鉛メッキ鋼板に問題のある処理剤や密着プライマーなどを使用することなく、防錆膜を形成することができ、かつコストを下げることができ、また、亜鉛の白錆化を防ぎつつ、親水性および通気性の膜により、傷ができたとき、あるいは、切断したときに、そこに電位差を生ずることなく、亜鉛の犠牲防食性を最大限に生かすことにより、錆

びを発生させない強力な防錆膜になり、さらに耐候性、防汚性に優れた防錆膜を形成することが可能な防錆塗料、この防錆塗料を用いた亜鉛メッキ鋼板とその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 無機充填材として、コロイド状無機化合物および／または無機化合物微粒子を固形分換算で8～45重量％含有し、かつ (B) 塗膜形成用原料として、(B-1) 第4級アンモニウムケイ酸塩と (B-2) 合成樹脂エマルジョンおよび／または合成ゴムエマルジョン〔ただし、(B-1) / (B-2) (固形分重量比) = 33～67 / 67～33〕を固形分換算で8～24重量％含有することを特徴とする防錆塗料に関する。また、本発明は、亜鉛メッキ鋼板上に、上記防錆塗料からなる防錆膜が形成された防錆膜を有する亜鉛メッキ鋼板に関する。さらに、本発明は、亜鉛メッキ鋼板上に、上記防錆塗料を固形分換算で15～150g/m²塗布し、100～450℃で5～300秒加熱乾燥、または、常温下で10～100分乾燥して硬化させる、ことを特徴とする防錆膜を有する亜鉛メッキ鋼板の製造方法に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の防錆膜を有する亜鉛メッキ鋼板は、亜鉛メッキ鋼板と亜鉛メッキ鋼板表面を保護する親水性、通気性の防錆膜から形成されている点に特徴を有する。ここで、上記防錆膜は、亜鉛メッキ鋼板上に上記防錆塗料を塗布し、加熱乾燥あるいは常温乾燥させることにより、硬化・形成される。

【0006】 亜鉛メッキ鋼板

亜鉛メッキ鋼板とは、溶融亜鉛メッキ鋼板、または、亜鉛を含む溶融合金、例えば、アルミニウム・亜鉛や亜鉛・アルミニウム・マグネシウムなどの溶融合金メッキ鋼板や、電気亜鉛メッキ鋼板などが挙げられる。

【0007】 防錆塗料

本発明の防錆塗料は、上記亜鉛メッキ鋼板表面を保護し、親水性、通気性を有して保湿度になるため、亜鉛の犠牲防食性を強化することができ、水酸化イオンと反応して生成された水酸化亜鉛の不動膜に覆われることにより、防錆力が保持され、鋼板の露出面と非露出面の間に電位差が生じることもなく、保護膜の役目を果たし、耐久性に優れた屈曲性のある防錆膜を得るために必要である。この防錆塗料は、上記 (A) ～ (B) 成分を主成分とし、亜鉛メッキ鋼板上に塗布し、常温乾燥または低湿加熱乾燥により硬化させることにより防錆膜を形成する。

【0008】 (A) 無機充填材：(A) 無機充填材は、親水性の厚膜を作るために必要であり、さらに塗膜への着色、塗膜への種々の機能性の付与、例えば塗膜に断熱性、導電性、熱放射線、耐摩耗性、抗菌性などを与えるものである。

【0009】(A)無機充填材としては、コロイド状無機化合物および／または無機化合物微粒子が挙げられる。ここで、コロイド状無機化合物は、平均粒径0.005～0.1μmの微粒子が分散媒中に分散しているものであり、各種の公知のコロイド状の無機化合物が使用できる。分散媒は、主として水であるが、アルコール類または水・アルコール混合溶液でもよく、無機化合物の固形分濃度は、10～60重量％程度のものが一般的である。コロイド状無機化合物の具体例としては、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、コロイド状酸化チタン、コロイド状ケイ酸ジルコニウム、コロイド状酸化鉄、コロイド状水酸化アルミニウム、コロイド状酸化セリウムなどが挙げられる。

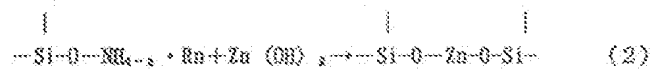
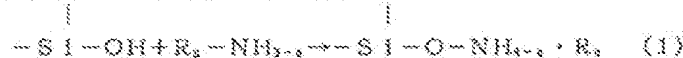
【0010】一方、無機化合物微粒子は、平均粒径0.01～3μm程度のものが適当であり、非水溶性で粒子状もしくは繊維状のものが好ましく、無機体質顔料、機能性顔料、無機顔料および金属粉の群から選ばれた少なくとも1種を挙げることができる。平均粒径が、0.01μm未満では、必要な膜厚ができなかったり、無機充填材の機能性が発現できなかったり、製造コストがかかりすぎたりし、一方、3μmを超えると、塗膜が粗面になったり、密着力が低下したりする。無機化合物微粒子の具体例としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化スズ、酸化鉄、酸化ニッケル、鉄・マンガン合成酸化物、アルミニウム・コバルト合成酸化物、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化*

*マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ジルコニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、チタン酸カリウム、ケイ酸塩ガラス、石英などの微粒子あるいは繊維状のものが挙げられる。

【0011】(A)無機充填材の使用量は、本発明の防錆塗料中に、固形分換算で、8～45重量％、好ましくは18～36重量％である。8重量％未満では、保湿性や着色が足りなかったりし、一方、45重量％を超えると、厚膜になりすぎたり、屈曲性が低下したり、塗料の粘度が上がりすぎたりして好ましくない。

【0012】(B)塗膜形成用原料：(B)塗膜形成用原料としては、(B-1)第4級アンモニウムケイ酸塩を必須とし、これに(B-2)合成樹脂エマルジョンおよび／または合成ゴムエマルジョンを組み合わせて使用する。

【0013】(B)塗膜形成用原料のうち、(B-1)第4級アンモニウムケイ酸塩は、防錆塗料の主結合剤として使用されるもので、一般式 $(R_4N)_nO \cdot nSiO_2$ （ただし、Rは炭素数1以上のアルキル基であり、nは1以上の整数である。）で表されるものである。この第4級アンモニウムケイ酸塩は、アルカリ性を有し、下記式(1)～(2)のように亜鉛と反応して亜鉛メッキ鋼板に強く密着する。そして、形成される塗膜（防錆膜）に、親水性、通気性を与えて強力な防錆性にするものであり、さらに耐汚染性にするものである。



【0014】(B-1)第4級アンモニウムケイ酸塩の具体例としては、ジメチルジエタノールアンモニウムシリケート、モノメチルトリプロパノールアンモニウムシリケート、ジメチルジプロパノールアンモニウムシリケート、モノエチルトリプロパノールアンモニウムシリケートなどの液状のシリケートが挙げられる。これら第4級アンモニウムケイ酸塩は、①希釈した水ガラスを水素型陽イオン交換樹脂と接触させて得た活性シリカ溶液に第4級アンモニウム水酸化物を加え、所定の濃度まで濃縮する方法、あるいは②第4級アンモニウム水酸化物とシリカヒドロゾルとを反応させる方法などにより、容易に得られる。ここで、第4級アンモニウム水酸化物は、通常、アンモニアまたはアミン類にアルキレンオキサイドを付加する方法、あるいは第4級アミン塩を陰イオン交換樹脂により脱イオンする方法などにより得られるが、生成物中に、第3級、第2級あるいは第1級のアミン類が少量含まれたものも使用することができ、それを

用いて得られる第4級アンモニウムケイ酸塩も、本発明の防錆塗料に使用することができる。なお、第4級アンモニウムケイ酸塩中には、 SiO_2 が10～45重量％の範囲に含まれていることが必要で、好ましくは20～30重量％である。10重量％未満では、使用量が多くなりすぎたり、水が増えて乾燥が遅くなったりし、一方、45重量％を超えると、密着力が弱くなったり、亀裂が入ったりして好ましくない。

【0015】上記第4級アンモニウムケイ酸塩の具体例としては、日産化学工業（株）製の、アミンシリケートキャス25〔 SiO_2 含有量＝25～26重量％、比重（20℃）＝1.19、粘度（cps）＝3.0、pH＝11.0〕、同キャス40〔 SiO_2 含有量＝40～41重量％、比重（20℃）＝1.32、粘度（cps）＝10.0、pH＝11.2〕、（株）日板研究所製のN5-20〔 SiO_2 濃度＝約20重量％〕などが挙げられる。これらの第4級アンモニウムケイ酸塩は、

1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0016】一方、(B)成分中の(B-2)合成樹脂エマルジョンおよび/または合成ゴムエマルジョンは、塗膜に柔軟性を付与せ、密着性を強化させる結合剤として、また、塗膜の透水性を調節して、亜鉛の白錆化を適度に防止する遮膜剤として、塗膜の親水性を損することのないようなものが使用される。この(B)成分としては、具体的には、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコーン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴムなどのエマルジョンを挙げることができる。なお、(B-2)成分は、エマルジョンに限らず、水溶液であってもよい。これらの(B)成分は、水および/または親水性有機溶剤によく混合し、乾燥すると、水に不溶性の透明または半透明の膜を形成し、上記防錆塗料においては、(A)無機充填材を接合させるために使用されるものである。

【0017】(B)成分中、(B-1)/(B-2)(固形分重量比)は、33~67/67~33重量%、好ましくは35~65/65~35重量%である。

(B)成分中、(B-1)第4級アンモニウムケイ酸塩の使用量が33重量%未満では、得られる防錆膜の親水性、通気性、密着性、防食性が劣り、一方、67重量%を超えると、(B-2)成分が少なくなりすぎて、得られる防錆膜の柔軟性、白錆防止性などが劣るものとなる。

【0018】上記(B)塗膜形成用原料は、本発明の防錆塗料中に、固形分換算で、8~24重量%、好ましくは12~20重量%である。8重量%未満では、接着力が弱く、また、親水性、通気性、防食性、白錆防止性に劣り、一方、24重量%を超えると、(A)成分に対し被覆力が大きすぎて、通気性が損なわれ、防食性が劣ったり、柔軟性が損なわれたりして好ましくない。

【0019】(C)水および/または親水性有機溶剤；なお、本発明の防錆塗料中には、上記(A)~(B)成分以外に、通常、(C)水および/または親水性有機溶剤が含有される。防錆塗料に使用される水は、塗料の粘度調整や可使時間の調節、さらに無機充填材の分散に使用される成分である。この水としては、水道水、蒸留水、イオン交換水を使用できる。また、水には、上記ケイ酸塩、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナエマルジョン型もしくは水溶性型の合成樹脂に含まれる水なども包含される。

【0020】一方、防錆塗料に使用される親水性有機溶剤は、水と相溶する有機溶剤であり、防錆塗料の固形分濃度および粘度の調整剤、さらに乾燥速度調整剤、あるいは不凍液剤として使用する。

【0021】上記親水性有機溶剤は、アルコール類、グリコール類などである。アルコール類としては、炭素数1~8の脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、メチルカルビトールなどが挙げられる。グリコール類としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどが挙げられる。

【0022】この親水性有機溶剤は、1種の単独または2種以上の混合溶剤として使用でき、本発明においては、i-プロパノール、メチルカルビトール、エチレングリコールの単独またはそれらの2種以上の混合溶剤が好ましく使用される。

【0023】上記防錆塗料中における(C)成分の配合割合は、防錆塗料全体の重量を100重量%とすると、これから上記(A)~(B)成分の使用割合および必要に応じて用いられるその他の成分の総計割合を差し引いた値である。(C)成分の配合割合が低すぎると、塗料の粘度が上昇しすぎ、保存安定性が低下したり、(A)~(B)成分の分散力が悪くなったりし、一方、多すぎると、保存安定性は向上するものの、相対的に他の成分が少なくなり、得られる防錆膜の密着性が弱くなったり、薄膜すぎて目的とするものを作ることができない場合がある。

【0024】なお、本発明の防錆塗料、上記(A)~(C)成分のほか、必要に応じて各種界面活性剤、分散剤、硬化調整剤、抗菌剤、有機染料や顔料、その他の添加剤を含むことができる。

【0025】上記防錆塗料は、(A)~(B)成分を混合し、(C)成分が不足している場合には、さらに必要に応じて(C)成分を配合し、全固形分濃度を、好ましくは20~75重量%、さらに好ましくは30~60重量%にして調整される。この際、上記防錆塗料は、高速攪拌機、ロールミル、ボールミル、その他の分散機により分散させ、ろ過することにより、均一な安定性の良い分散液とすることができる。

【0026】防錆膜を有する亜鉛メッキ鋼板とその製造方法

上記亜鉛メッキ鋼板への防錆塗料の塗布には、刷毛塗り、スプレー、ディッピング、ロールコート、印刷などの塗装手段を用いることができる。本発明の防錆塗料より得られる防錆膜は、通気性であるため、塗装の際には、従来のように、ピンホールに注意することなく、通常、1回塗りで仕上げることができるが、2回以上塗布することもできる。ここで、上記防錆塗料を亜鉛メッキ鋼板の表面へ塗布するには、1回で1m²あたり、固形分換算で、15~120g、好ましくは30~100gの防錆塗料を塗布する。これを、数回に分けて行なうこともできるが、通常、総計塗布量は、1m²あたり、固形分換算で15~150g、好ましくは30~100gである。また、この塗膜は、乾燥膜厚で、通常、15~60μm、好ましくは15~45μmである。

【0027】上記防錆塗料を塗布したのち、これを10

0～450℃の雰囲気下で5～300秒加熱乾燥するか、常温下で10～100分乾燥して硬化させることにより、容易に硬化させ、防錆膜を得ることができる。

【0028】このようにして得られる防錆膜は、(A)無機充填材および(B)結合剤を主体として構成されている。このため、亜鉛メッキ鋼板を保護し、亜鉛メッキ鋼板に対し密着性が良く、耐屈曲性、親水性、通気性を有し、亜鉛メッキ鋼板上の亜鉛を適度にイオン化し、基材に局部電池を形成させない保護膜の役目を果たし、耐久性に優れた膜が得られる。また、この防錆膜は、上塗り性も良いため、他の有機系化粧膜や無機系化粧膜のプライマーとして用いることもできる。

【0029】なお、本発明では、上記防錆膜の上に、(a)第4級アンモニウムケイ酸塩と(c)水(ただし、第4級アンモニウムケイ酸塩水溶液中の水を含む)を主成分とする、あるいは、(a)第4級アンモニウムケイ酸塩、(b)コロイド状酸化セリウムおよび(c)水(ただし、第4級アンモニウムケイ酸塩水溶液およびコロイド状酸化セリウム中の水を含む)を主成分とする、固形分濃度が5～30重量%の上塗り塗料を塗布することもできる。この場合、塗布手段、硬化方法は、上記防錆塗料と同様である。また、この場合の上塗り塗料の塗布量は、固形分換算で、10～100g/m²程度である。この上塗り塗料を塗布することにより、さらに親水性となり、防錆力、硬度が上昇し、耐汚染性、化粧性の良い塗膜にすることができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、特許請求の範囲を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らないかぎり重量基準である。

【0031】実施例1
防錆塗料A～Cの調製

*表1に示すA～Cの3種類の組成物(防錆塗料)を作製した。この組成物は、攪拌タンクに、(A)～(B)成分、さらに必要に応じて(C)成分および/またはその他の添加剤を入れ、軽く攪拌したのち、次いで高速(15,000rpm)で30分間攪拌し、50～100メッシュでろ過して作製した。

【0032】なお、表1中の記号は、以下のものを表す。

(a)-1:コロイド状シリカ(田産化学工業(株)製、pH=9.6、SiO₂分=30重量%、分散媒=水)

(a)-2:鉄・マンガン合成酸化物(平均粒径=0.5μm)

(a)-3:炭酸カルシウム(平均粒径=0.8μm)

(a)-4:チタン酸カリウムウイスカー(平均径=0.2～0.5μm)

(b1)-1:第4級アンモニウムケイ酸塩[(株)日板研究所製、NS-25(水溶液、SiO₂濃度=約25%)]

(b2)-1:アクリル樹脂エマルジョン[大日本インキ化学工業(株)製、固形分濃度約48重量%]

(b2)-2:シリコン樹脂エマルジョン[大日本インキ化学工業(株)製、固形分濃度約45重量%]

(b2)-3:アクリロニトリル-ブタジエンゴムエマルジョン[日本ゼオン(株)製、固形分濃度約45重量%]

(c)-1:イオン交換水

(c)-2:プロピレングリコール

(d)-1:レベリング剤(楠本化成(株)製、シリコン系レベリング剤)

(d)-2:分散剤(楠本化成(株)製、界面活性剤)

【0033】

【表1】

	A	B	C
配合割合(重量部)			
(a)-1	88		50
(a)-2		20	4
(a)-3			10
(a)-4		4	2
(b1)-1	30	20	40
(b2)-1	8	10	
(b2)-2	10		
(b2)-3		10	14
(c)-1	11.6	23.4	9.5
(c)-2		2	
(d)-1	0.5	0.3	
(d)-2		0.3	0.5
合 計	100	100	100
(b1)/(b2)	91/9	36/64	61/39

【0034】実施例2

50 性能試験を行なうために、厚さ0.5mmの亜鉛メッキ鋼

銅と厚さ0.35mmのアルミニウム-亜鉛合金メッキ銅板を用意し、上記防錆塗料A～Cをそれぞれロールコーティング法にて塗布し、乾燥硬化処理を行ない、テストピース＊

＊No. 1～6を得た。

【0035】

【表2】

基材名	JIS規格名	防錆塗料名	膜厚(μm)	乾燥・硬化方法
銅板 (0.35mm)	1	A	15	250℃×30分
	2	B	25	250℃×30分
	3	C	15	150℃×90分
783ニッケル・亜鉛	4	A	15	室温×60分
鉛メッキ鋼板(0.35mm)	5	B	25	250℃×30分
	6	C	20	250℃×30分

【0036】物性試験

上記表2で調製したテストピースを用い、下記に示す各種の物性試験を行なった。結果を表3に示す。

密着性：JIS K-5400-8、5.1基準目試験に準拠した。

硬度：JIS K-5400-8、4.2鉛筆引っかき試験に準拠した。

耐衝撃性：JIS K-5400-8、3.1(25、4mm、300g×30cm)に準拠した。

耐屈曲性：JIS K5400の耐屈曲性試験に準拠した(補助板厚さ)。折り曲げ後、セロハンテープ剥離試験を行なった。

耐湿水性：60℃の湿水中にテストピースを14日間保存したのち、塗膜の外観を観察した。

耐湿潤性：JIS K2246湿潤試験に準拠した(14日間)。

耐沸騰水性：沸騰水に6時間浸漬したのち、塗膜の外観を観察した。

耐酸性：1重量%塩酸水溶液滴下6時間スポット試験を行なった。

※耐アルカリ性：1重量%苛性ソーダ水溶液滴下6時間スポット試験を行なった。

促進耐候性：JIS K5400促進耐候試験に準拠した(3,000時間)。

親水性：水との接触角(度)を測定した。

耐汚染性：屋外に暴露して、7日ごとにスピンドル油にカーボンブラックを1重量%入れた汚染液を散布し、3ヶ月継続した。

耐錆性①：クロスカット(鉄地まで)を入れて、塩水噴霧試験を960時間行なった。

耐錆性②：クロスカット(鉄地まで)を入れて、海岸壁に6ヶ月間暴露した。以上の評価は、下記基準にしたがった。

○：塗膜の剥離が見とめられず、また外観にも変化なし。

×：塗膜の一部または全部に剥離、亀裂または溶損、汚れ、変色が認められる。

【0037】

【表3】

※30

JIS規格名	1	2	3	4	5	6
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
硬度	2H	3H	3H	2H	3H	4H
耐衝撃性	3mm○	3mm○	3mm○	2mm○	2mm○	2mm○
耐屈曲性	○	○	○	○	○	○
耐湿水性	○	○	○	○	○	○
耐湿潤性	○	○	○	○	○	○
耐沸騰水性	○	○	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○
促進耐候性	○	○	○	○	○	○
親水性(度)	19	22	11	13	19	12
耐汚染性	○	○	○	○	○	○
耐錆性①	塗膜無	塗膜無	塗膜無	塗膜無	塗膜無	塗膜無
耐錆性②	塗膜無	塗膜無	塗膜無	塗膜無	塗膜無	塗膜無

【0038】

【発明の効果】本発明の防錆膜を有する亜鉛メッキ銅板は、鉄の表面を被覆する耐蝕性の亜鉛層と、それを保護する耐屈曲性、親水性、通気性、耐候性、耐汚染性の防錆膜とからなる。従って、本発明の防錆膜を有する亜鉛メッキ銅板は、次のような効果を得る。

①薬品処理やプライマー処理を一切行わずに、本発明の防錆塗料を1回塗るだけで、密着性に優れた防錆化処理膜ができる。

②防錆膜は、親水性、通気性で保湿度になるため、亜鉛の犠牲防食性能を活用することができ、ピンホールができてきたり、切断部や傷ができて、電位差が生ずることな

く、亜鉛が水酸化イオンと反応して生成される水酸化亜鉛の不動態膜に覆われることにより、防錆性を保つことができる。

②防錆膜が親水性で結露が生じることがなく、また静電気の発生もないため、耐自然汚染性に優れ、耐凍結融解性も良い。

④防錆膜は、屈曲性が良く、180度(2R)の曲げにも充分追随することができ、硬度もある。

⑤従来の環境遮断被膜加工と異なり、加工が簡単で、大*

*幅にコストを削減することができる。

⑥耐湿性が良く、耐汚染性に優れるなどの特徴を生かして、内・外壁材や屋根材、その他の建材に、また家電製品や通信機器、自動車、汽車、船舶その他の工業用品、家庭用品など、広範囲の用途に使用することができる。

⑦防錆膜を形成する防錆塗料が、水性で取り扱いやすく、塗布後、100～450℃で5～300秒、あるいは、常温で10～100分乾燥することにより、硬化し、作業性に優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チコード (参考)
B 3 2 B	15/18	B 3 2 B	15/18
C 0 9 D	1/00	C 0 9 D	1/00
	5/02		5/02
	5/08		5/08
	7/12		7/12
C 2 3 F	11/00	C 2 3 F	11/00
			B
			F

Fターム(参考) 4D075 BB24Z BB26Z BB53Z BB65Z
 CA33 BH05 EA13 EB12 EB19
 EB22 EB42 EB66 EC01
 4F100 AA03C AB03A AB18B AK01C
 AN02C AT00A BA03 BA07
 BA10C CA15C CC01C EH46
 EH71B JB02 JL02 JL09
 JM01C
 4JC38 AA011 EA011 HA461 KA08
 KA20 MA08 MA10 PC02
 4KD62 AA01 BA01 BA10 BA14 BC04
 CA02 CA08 EA02 FA01 FA03
 FA20